

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-243261

(43) 公開日 平成4年(1992)8月31日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/029		9019-2H		
G 0 3 C 1/735		8910-2H		
G 0 3 F 7/004	5 0 3	7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数3(全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-19478

(22) 出願日 平成3年(1991)1月18日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 鳥羽 泰正

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 安池 円

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 山口 岳男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 光開始剤組成物

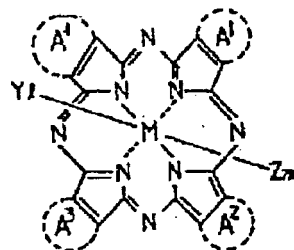
(57) 【要約】

【目的】 本発明は、600nm～720nmの波長の光に対して優れた感光性を有する高感度な光過酸化物形成型光開始剤組成物を提供することを目的とする。

【構成】 少なくとも一種以上の下記一般式(1)で表わされるポルフィラジン系化合物(A)、少なくとも一種以上の光酸化性化合物(B)、及び少なくとも一種以上の酸化還元触媒(C)とから成る光過酸化物形成性ラジカル発生剤とを含有してなる光開始剤組成物。

一般式(1)

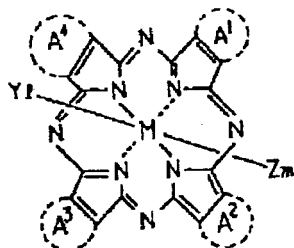
【化1】



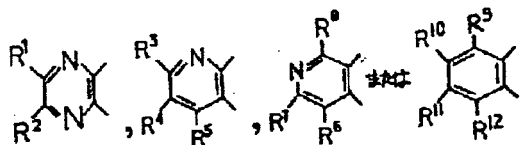
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種以上の下記一般式(1)で表わされるポルフィラジン系化合物(A)、少なくとも一種以上の光酸化性化合物(B)、及び少なくとも一種以上の酸化還元触媒(C)とから成る光過酸化物形成性ラジカル発生剤とを含有してなる光開始剤組成物。一般式(1)

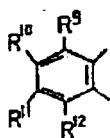
【化1】



(式(1)中、環A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、  
【化2】



を表わすが、環A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>すべてが同時に、  
【化3】



となることはない。R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子ならびに水素原子およびハロゲン原子以外の有機残基を表わし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>がそれぞれ一体となった環状構造であってもよい。Mは、2つの水素原子あるいは置換基を持っていてもよい2価以上の価数をもつ原子を表わす。YおよびZは、それぞれ独立に、ハロゲン原子、酸素原子ならびにハロゲン原子、酸素原子以外の有機残基を表わすが、このうち、Mと直接結合している有機残基中の原子は、酸素原子、窒素原子、炭素原子または硫黄原子に限られる。1およびmは、それぞれ独立に0または1の整数を表わす。)

【請求項2】 光酸化性化合物(B)が、一重項酸素と反応して光過酸化物を形成することのできる、二重結合炭素上に少なくとも1つ以上のメチル基を有するオレフィン化合物であることを特徴とする請求項1記載の光開始剤組成物。

【請求項3】 酸化還元触媒(C)が、2以上の原子価

状態で存在することのできる金属の塩または錯体であることを特徴とする請求項1記載の光開始剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、重合性の不飽和化合物を光重合する時の、新規な光開始剤組成物に関し、さらに詳しくは、600nmから720nmまでの波長の光に対して低光量で感光する高感度光過酸化物形成性ラジカル発生剤とを含有してなる光開始剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エチレン性不飽和結合を分子内に含むモノマー、オリゴマー、ポリマーが光開始剤の存在下で光重合する事は良く知られており、この現象は、印刷製版、プリント基板、インキ、塗料、ワニス、フォトレジスト等に広く利用されている。またレーザー光を用いた画像形成材料、例えばホログラム記録などや銀塩に代わる非銀塩タイプの感光材料等としても注目されている。

【0003】このような材料として用いられる感光材料においては、感光速度をできるだけ高める事が、その性能にとって重要で多くの研究がなされている。

【0004】しかしながら、これまでの研究は多くが紫外光ないし600nmより短波長の光に活性な光開始剤組成物に関するものであって、より長波長(600nm以上)の光に対する感光特性は従来のものでは不充分であったため、小型で光源が安定している点で有利なHe-Neレーザー(発振波長633nm)やKrレーザー(発振波長647nm)、半導体レーザー等の光源を利用できないという欠点を有している。

【0005】また近年になって、より短波長(670nm以下)に発振波長をもった高出力(数十mW以上)の半導体レーザーも開発されてきており、従来のものより長波長(600nm以上)の光に対して低光量で感光する高感度な感光材料の開発が望まれる。

【0006】一方、He-Neレーザーに対して、高い感光性を示すメチレンブルー、p-トルエンスルホン酸及びアクリル酸バリウムから成る光硬化性組成物が提案されているが[「フォトグラフィック・アンド・サイエントフィク・エンジニアリング(Photogr.Sci.Engr.)」第12巻、第177ページ(1968年)]、このものは親水性であって親油性の樹脂組成物には適さないという欠点がある。

【0007】また、He-NeレーザーやKrレーザー、半導体レーザーのような長波光源に対して感光性をもつ親油性の光硬化性樹脂組成物として、ポルフィリン類、アザポルフィリン類、フタロシアニン類またはその金属錯体とジアリールヨードニウム塩との組合せを光重合開始剤とする組成物が提案されているが(特開昭60-78442号公報)、該ポルフィリン類では600nm以上の長波長光に対する感光性が低いこと、またア

3

ザポルフィリン類では増感効率が低いこと、フタロシアニン類では、種々の有機溶媒への溶解性が低いことが問題として残っている。

【0008】また、テトラベンゾポルフィリン類と電子受容性ラジカル発生剤との組合せから成る光硬化性樹脂組成物も提案されているが（特開昭63-243102号公報）、テトラベンゾポルフィリン類はその工業的規模での合成法はまだ確立されていないという問題がある。

【0009】また一方では、特公昭58-42459号公報にて、光酸化性組成物と光酸化性増感剤とから成る感光性組成物を用いる印刷版の製造方法が提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記試みにおける、これら光重合開始剤を用いた感光性組成物の感度特性を高くするためには、光重合反応を抑制する酸素を光照射時に遮断する必要があり、ドライフィルム状にするか、あるいは感光層上に酸素阻害層、例えばポリビニルアルコール皮膜を設けて使う必要があり、取扱性、経済性に難点があった。

【0011】また、後者の光酸化性組成物と光酸化性増感剤とから成る感光性組成物においては、光酸化性増感剤の種々溶媒に対する溶解性、光酸化性組成物を光酸化して過酸化物を生成せしめる能力、またはレーザー光源との波長マッチング性などの何れかあるいは全てにおいて必ずしも満足できるものではなく、そのため感度特性において不十分であり、レーザーの高速走査露光に耐えるものではなかった。

【0012】本発明は、このような従来の光開始剤組成物や光重合性組成物が有する欠点を克服し、600nm～720nmの波長の光に対して優れた感光性を有する高感度な光過酸化物形成型光開始剤組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0013】

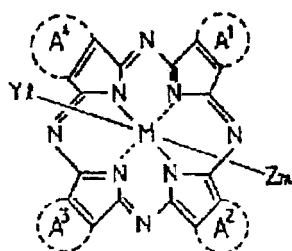
【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するポルフィラジン系化合物（A）、少なくとも一種以上の光酸化性化合物（B）、及び少なくとも一種以上の酸化還元触媒（C）とを組み合わせることにより、前記目的を達成することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、第一の発明は、少なくとも一種以上の下記一般式（I）一般式（I）

【0015】

【化4】

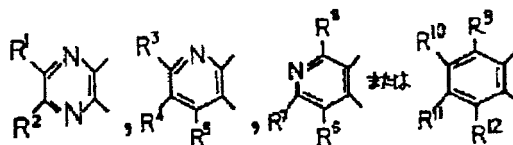
4



【0016】（式（I）中、環A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、

【0017】

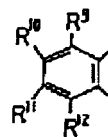
【化5】



【0018】を表わすが、環A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>すべてが同時に、

【0019】

【化6】



【0020】となることはない。

【0021】R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子ならびに水素原子およびハロゲン原子以外の有機残基を表わし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>がそれぞれ一体となった環状構造であってもよい。

【0022】Mは、2つの水素原子あるいは置換基を持っていてもよい2価以上の価数をもつ原子を表わす。

【0023】YおよびZは、それぞれ独立に、ハロゲン原子、酸素原子ならびにハロゲン原子、酸素原子以外の有機残基を表わすが、このうち、Mと直接結合している有機残基中の原子は、酸素原子、窒素原子、炭素原子または硫黄原子に限られる。

【0024】lおよびmは、それぞれ独立に0または1の整数を表わす。）で表わされるポルフィラジン系化合物（A）、少なくとも一種以上の光酸化性化合物（B）、及び少なくとも一種以上の酸化還元触媒（C）とから成る光過酸化物形成性ラジカル発生剤を含有してなる光開始剤組成物である。

【0025】第二の発明は上記光酸化性化合物（B）が、一重項酸素と反応して光過酸化物を形成することのできる、二重結合炭素上に少なくとも1つ以上のメチル基を有するオレフィン化合物である。

【0026】第三の発明は、上記酸化還元触媒（C）

が、2以上の原子価状態で存在することのできる金属の塩または錯体である。

【0027】以下詳細に本発明を説明する。

【0028】一般式(1)における置換基について説明すると、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、および水素原子ならびにハロゲン原子以外の有機残基を表わす。このうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等であり、また水素原子ならびにハロゲン原子以外の有機残基としては、置換基を持っていてもよいアルキル基、置換基を持っていてもよいアリール基、置換基を持っていてもよいビニル基、ニトロ基、水酸基、置換基を持っていてもよいアルコキシ基、置換基を持っていてもよいアリールオキシ基、置換基を持っていてもよいアシルオキシ基、置換基を持っていてもよいアシル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、メルカプト基、置換基を持っていてもよいアルキルチオ基、置換基を持っていてもよいアリールチオ基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、チオカルボン酸基、ジチオカルボン酸基、チオカルバモイル基、シアノ基、置換基を持っていてもよいアミノ基、置換アゾ基、置換基を持っていてもよいホスフィノ基、置換基を持っていてもよいホスホノ基、置換シリル基、置換シロキシ基、置換基を持っていてもよい複素環基等であるが、これらの置換基に限定されるものではない。

【0029】さらに、上記の有機残基について詳細に説明すると、置換基を持っていてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、オクチル基、ステアシル基、シクロヘキシル基、メンチル基、ボルニル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、カルボキシメチル基、ヒドロキシメチル基等であり、

【0030】置換基を持っていてもよいアリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、クメニル基、トリクロロフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メシチル基、カルボキシフェニル基等であり、

【0031】置換基を持っていてもよいビニル基としては、ビニル基、ブテニル基、2-プロモエテニル基、2-カルボキシエテニル基等であり、

【0032】置換基を持っていてもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ベンジロキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基等であり、

【0033】置換基を持っていてもよいアリールオキシ基としてはフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基、4-プロモフェノキシ基、ナフチロキシ基等であり、

【0034】置換基を持っていてもよいアシルオキシ基としては、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、フォル

ミルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等であり、

【0035】置換基を持っていてもよいアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ブチロイル基、ラウロイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基等であり、

【0036】カルボン酸エステル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等であり、

10 【0037】置換基を持っていてもよいアルキルチオ基としてはメチルチオ基、エチルチオ基、ヒドロキシメチルチオ基等であり、

【0038】置換基を持っていてもよいアリールチオ基としては、フェニルチオ基、4-メトキシフェニルチオ基、ナフチルチオ基等であり、

【0039】置換スルフィニル基としては、メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ヒドロキシエチルスルフィニル基等であり、

20 【0040】置換スルホニル基としては、メチルスルフォニル基、ベンゼンスルフォニル基、トシル基、スルファモイル基等であり、

【0041】スルホン酸エステル基としては、メトキシスルフォニル基、エトキシスルフォニル基、フェノキシスルフォニル基等であり、

【0042】置換基を持っていてもよいアミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、トルイジノ基等であり、

【0043】置換アゾ基としては、フェニルアゾ基、ナフチルアゾ基等であり、

30 【0044】置換基を持っていてもよいホスフィノ基としては、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基等であり、

【0045】置換基を持っていてもよいホスホノ基としては、ホスホノ基、ジメチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等であり、

【0046】置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等であり、

【0047】置換シロキシ基としては、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等であり、

40 【0048】置換基を持っていてもよい複素環基としては、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピロリル基、ピペリジノ基、モルホリノ基、メチルキノリル基、フェニルチアゾリル基、クロロベンゾチアゾリル基、メチルオキサゾリル基、メチルイミダゾリル基等であるが、これらの置換基に限定されるものではない。

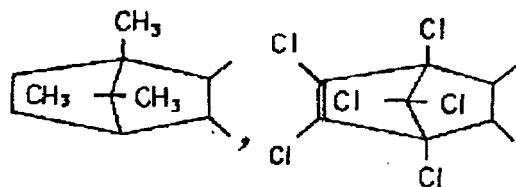
【0049】また、一般式(I)において、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^6$ と $R^7$ 、 $R^8$ と $R^{10}$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ がそれぞれ一体となった環状構造であってもよく、例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基等のアルキレン基、エチレンジオキシ基、

7

エチレンジアミノ基等の他に、

【0050】

【化7】



【0051】等があるが、これらの置換基に限定されるものではない。

【0052】また、一般式(I)において、Mは、2つの水素原子あるいは置換基を持っていてもよい2価以上の原子を表わし、Zn、Pd、Cd、Mg、Al、Ti、Ge、Sn、V、Si等が挙げられる。

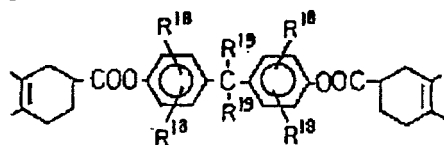
【0053】また、YおよびZは、それぞれ独立に、ハロゲン原子、酸素原子ならびにハロゲン原子、酸素原子以外の有機残基を表わすが、例えばハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等であり、

【0054】また、ハロゲン原子、酸素原子以外の有機残基としては、置換基を持っていてもよいアルキル基、置換基を持っていてもよいアリール基、水酸基、置換基を持っていてもよいアルコキシ基、置換基を持っていてもよいアリールオキシ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルバモイル基、メルカプト基、置換基を持っていてもよいアルキルチオ基、置換基を持っていてもよいアリールチオ基、置換スルホニル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルファモイル基、置換基を持っていてもよいアミノ基、置換基を持っていてもよい複素環基、 $-\text{OSO}_2\text{R}^{13}$ 基、 $-\text{O}-\text{PR}^{14}\text{R}^{15}$ 基、 $-\text{O}(\text{P}=\text{O})\text{R}^{16}\text{R}^{17}$ 基(ただし、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{17}$ は置換基を持っていてもよいアルキル基、置換基を持っていてもよいアリール基、水酸基、置換基を持っていてもよいアルコキシ基、置換基を持っていてもよいアリールオキシ基、置換基を持っていてもよい複素環基である)等であるが、これらの置換基に限定されるものではない。

【0055】ただし、このうちMと直接結合している有機残基中の原子は、酸素原子、窒素原子、炭素原子または硫黄原子に限られる。光過酸化物形成性ラジカル発生剤の内、(B)光酸化性化合物としては、式(II)

【0056】式(II)

【化8】



【0057】(式中 $\text{R}^{18}$ は水素原子あるいは塩素、臭素などのハロゲン原子を、式中 $\text{R}^{19}$ はメチル基あるいはト

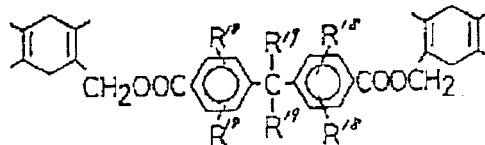
8

リフルオロメチル基を表わす。)

【0058】で表わされるジメチルシクロヘキセン化合物(特公昭58-42459号公報)、または式(III)

【0059】式(III)

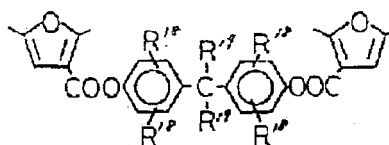
【化9】



【0060】(式中 $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ は、式(III)における、それと同様の意味を示す)で表わされるトリメチルシクロヘキサジエン化合物、または、式(IV)

【0061】式(IV)

【化10】

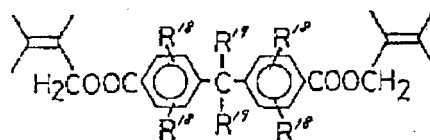


20

【0062】(式中 $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ は、式(III)における、それと同様の意味を示す)で表わされるジメチルフラン化合物及び、式(V)

【0063】式(V)

【化11】



30

【0064】(式中 $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ は、式(III)におけるそれと同様の意味を示す)で表わされるトリメチルエチレン化合物などが挙げられる。

【0065】これらの化合物は二重結合を形成する炭素上に少なくとも1つ以上のメチル基を持っており、このメチル基が一重項酸素と反応して過酸化物を生成する。

【0066】光過酸化物形成性ラジカル発生剤の内、(C)酸化還元触媒としては、2以上の原子価状態で存在できる金属の塩または錯体が好ましく、例えば、オキシアセチルアセトンバナジウム、オキシ硫酸バナジウム、オキシナフテン酸バナジウム、オキシテトラフェニルボルフィリナトバナジル、オキシオクタエチルボルフィリナトバナジル、オキシテトラ-*n*-ブチルフラトシアンバナジル、などのオキシバナジウム塩あるいは錯体、

【0067】第1コバルトアセチルアセトナト、第2コバルトアセチルアセトナト、ナフテン酸第1コバルト、

9

ナフテン酸第2コバルト、ステアリン酸第1コバルト、ステアリン酸第2コバルト、酢酸コバルト、テトラフェニルポルフィリナトコバルト、オクタエチルポルフィリナトコバルト、テトラ-*t*-ブチルフタロシアニンコバルトなどのコバルトの塩あるいは錯体、

【0068】ステアリン酸第1マンガン、ステアリン酸第2マンガン、第1マンガンアセチルアセトナト、第2マンガンアセチルアセトナト、酢酸マンガン、ナフテン酸マンガン、テトラフェニルポルフィリナトマンガン、オクタエチルポルフィリナトマンガン、テトラ-*t*-ブチルフタロシアニンマンガンなどのマンガンの塩または錯体、

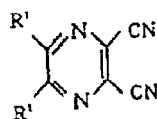
【0069】鉄(III)アセチルアセトナト、鉄(III)ベンゾイルアセトナト、テトラフェニルポルフィリナト鉄(III)クロライド、オクタエチルポルフィリナト鉄(III)クロライド、テトラ-*t*-ブチルフタロシアニン鉄(III)クロライド、ナフテン酸鉄(III)、フェロセン、シクロペンタジエニル- $\eta^5$ -メネンヘキサフルオロフォスフェート、鉄(II)- $\eta^5$ -フェナントロリンなどの鉄塩あるいは錯体、

【0070】チタニアセチルアセトナト、チタノセン、ジシクロペンタジエニルチタニウム(II)ジクロリド、オキシチタニウムアセチルアセトナト、などのチタン塩あるいは錯体などが挙げられる。

【0071】本発明で使用する上記一般式(I)で表わされるポルフィラジン系化合物は、一般には下記式(VI)～(IX)で表わされるニトリル類(IX)のみの単独使用では目的物は得られないと各種金属塩(無金属ポルフィラジンの場合は使用しないかもしくはアルカリ金属塩が用いられる)とを好ましくは有機溶媒中で加熱することにより製造することができる[「ジャーナル・オブ・ジェネラル・ケミストリー・イン・USSR (J. Gen. Chem. USSR)」、第39巻、第2477ページ(1969)、特開昭64-34791号公報]。

【0072】式(VI)

【化12】

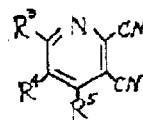


40

10

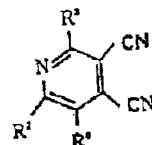
【0073】式(VII)

【化13】



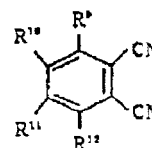
【0074】式(VIII)

【化14】



【0075】式(IX)

【化15】

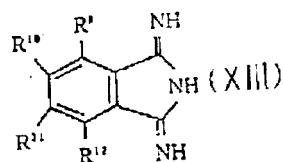
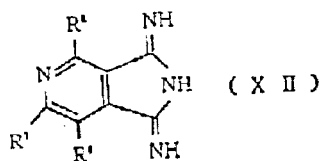
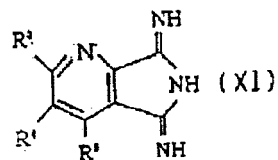
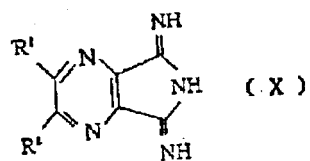


【0076】また、上記式(VI)～(IX)で示される置換基の異なるニトリル類を混合して反応させることによって種々のポルフィラジン系化合物を得ることができる。

【0077】また一般式(I)のポルフィラジン系化合物は、下記式(X)～(XIII)で表わされるイソインドリンジイミン誘導体(XIII)のみの単独使用では目的物は得られないからも製造することができる[「ジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー (J. Heterocycl. Chem)」、第7巻、第1403ページ(1970)、日本化学会誌、第219ページ(1990年)]。

【0078】式(X)～(XIII)

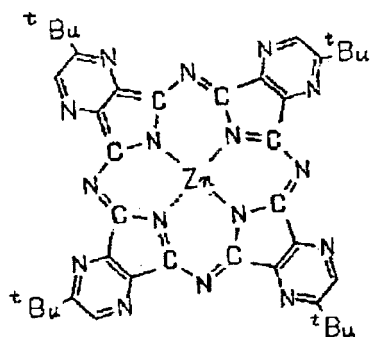
【化16】



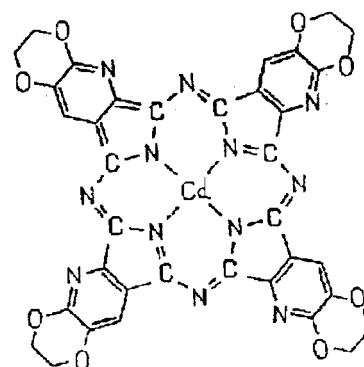
【0079】本発明で使用する一般式(1)で表わされるポルフィラジン系化合物の代表例(化合物(a)～(i))を以下に示す。

【0080】化合物(a)

【化17】

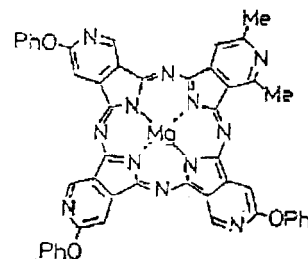


20



【0083】化合物(d)

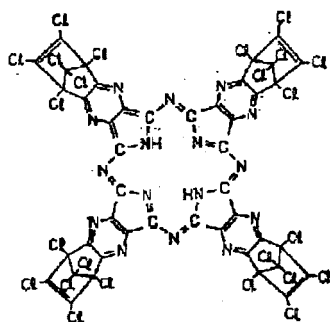
【化20】



30

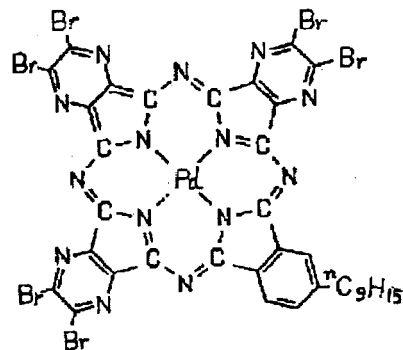
【0081】化合物(b)

【化18】



【0084】化合物(e)

【化21】



40

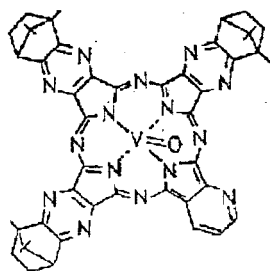
【0082】化合物(c)

【化19】

【0085】化合物(f)

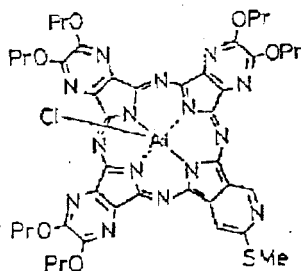
【化22】

13



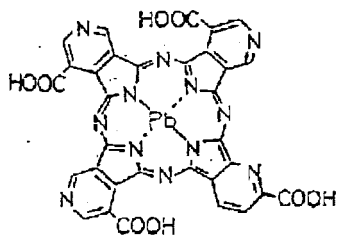
【0086】化合物(g)

【化23】



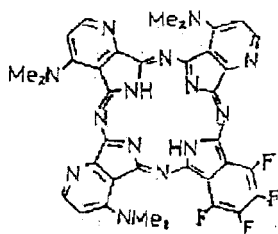
【0087】化合物(h)

【化24】



【0088】化合物(i)

【化25】



【0089】ただし、上記化合物(a)～(i)中の略号はそれぞれ Buがtert-ブチル基を、Meがメチル基を、Phがフェニル基を、Prがn-プロピル基を、C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>がn-ノニル基を表わす。

【0090】本発明の光開始剤組成物は、少なくとも一種以上の前記一般式(I)で表わされるポルフィラジン系化合物(A)、少なくとも一種以上の光酸化性化合物(B)、及び少なくとも一種以上の酸化還元触媒(C)とから成る光過酸化物形成性ラジカル発生剤を有効成分として含有するものであり、これら三者の配合比率は重量比で(ポルフィラジン系化合物(A)):(光酸化性化合物(B))が10～90:90～10であり、さらに好ましくは25～75:75～25であり、また酸化

14

還元触媒(C)は、光酸化性化合物(B)に対して重量比で0.01～90%、さらに好ましくは0.1～20%の範囲で添加することが望ましい。

【0091】本発明の光開始剤組成物は、ほとんどすべての重合性不飽和化合物を極短時間の内に600nm以上の長波長光によって光重合させることができる。これらの不飽和化合物としては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸およびそのエステルや無水物、アクリルアミド、スチレン、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、さらに種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリウレタン等の化合物が挙げられる。

【0092】これらの不飽和化合物の1種もしくは2種以上の混合物に本発明の光開始剤組成物を添加し必要に応じて通常の染料、顔料、オリゴマー、ポリマー等や適当な希釈溶媒を加えて光重合組成物とすることができる。

【0093】光開始剤組成物の添加量は不飽和化合物の100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは0.5～20重量部である。

【0094】また、適当な希釈溶媒としては、本発明の光開始剤組成物および使用する不飽和化合物を溶解または分散するものならすべて使用可能であり、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジン等が挙げられる。

【0095】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。尚、例中部は重量部である。実施例に先だち化合物(a)～(i)の合成例を説明する。

【0096】合成例1:化合物(a)の合成

2-tert-ブチル-5,6-ジシアノピラジン5.00gと無水塩化亜鉛0.955gとをキノリン30mlに溶解し窒素雰囲気下、180℃にて4時間加熱攪拌後、放冷、反応液を水100mlで希釈、濾別し、クロロホルムにて抽出、クロロホルム/メタノールにて再結晶し化合物(a)1.14gを得た。

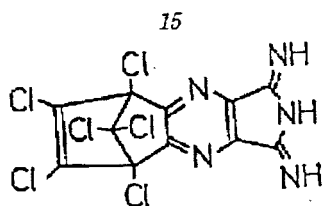
【0097】合成例2:化合物(b)の合成

下記に示す化合物(j)25.00gに2-(ジメチルアミノ)エタノール150mlを加え窒素雰囲気下、攪拌しながら8時間加熱還流後、放冷、反応液を水300mlで希釈、濾別し、クロロホルムにて抽出、クロロホルム/メタノールにて再結晶し化合物(b)30.0gを得た。

【0098】化合物(j)

【化26】





## 合成例3：化合物(c)の合成

2,3-ジシアノ-5,6-エチレンジオキシピリジン32 gと無水塩化カドミウム7.84g、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU) 20 gとをn-アミルアルコール150 mlに溶解し窒素雰囲気下、4時間加熱還流後、放冷、反応液を水300ml)で希釈、濾別し、クロロホルムにて抽出、メタノールにて再結晶し化合物(c) 9.67 gを得た。

## 【0099】合成例4：化合物(d)の合成

4,5-ジシアノ-2-フェノキシピリジン13.3 gおよび2,6-ジメチル-3,4-ジシアノピリジン3.14 g、マグネシウムジエトキシド4.58 gをn-アミルアルコール100 mlに溶解し窒素雰囲気下、9時間加熱還流後、放冷、反応液を水300ml)で希釈、濾別し、クロロホルムにて抽出、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル/クロロホルム)にて分離、精製し、クロロホルム/メタノールにて再結晶し化合物(d) 3.44 gを得た。

## 【0100】合成例5：化合物(e)の合成

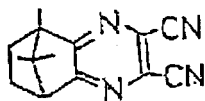
2,3-ジブromo-5,6-ジシアノピラジン17.3 gおよび1,2-ジシアノ-4-ニルベンゼン5.08 g、酢酸パラジウム4.49 g、DBU10 gをn-アミルアルコール100mlに溶解し窒素雰囲気下、12時間加熱還流後、放冷、反応液を水300 mlで希釈、濾別し、クロロホルムにて抽出、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル/クロロホルム)にて分離、精製し、クロロホルム/メタノールにて再結晶し化合物(e) 3.62 gを得た。

## 【0101】合成例6：化合物(f)の合成

下記で示す化合物(k) 14.3 gおよび2,3-ジシアノピリジン2.58 g、三塩化バナジウム3.15 g、DBU7.0gをキノリン100 mlに溶解し窒素雰囲気下、11時間加熱還流後、放冷、反応液をメタノール300 mlで希釈、濾別し、クロロホルムにて抽出、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル/クロロホルム)にて分離、精製し、クロロホルム/メタノールにて再結晶し化合物(f) 2.80 gを得た。

## 【0102】化合物(k)

【化27】



## 【0103】合成例7：化合物(g)の合成

2,3-ジシアノ-5,6-ジブロボキシピラジン14.28gおよび4,5-ジシアノ-2-メチルチオピリジン3.5g、塩化アルミ

16

ニウム5.34 g、DBU8gをキノリン100 mlに溶解し窒素雰囲気下、8時間加熱還流後、放冷、反応液をメタノール300mlで希釈、濾別し、クロロホルムにて抽出、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル/クロロホルム)にて分離、精製し、クロロホルム/メタノールにて再結晶し化合物(g) 2.64 gを得た。

## 【0104】合成例8：化合物(h)の合成

4,5-ジシアノニコチン酸5.13 gおよび2-カルボキシル-5,6-ジシアノピリジン1.71 g、酢酸鉛三水和物7.59 g、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン3gをニトロベンゼン100 mlに溶解し窒素雰囲気下、15時間加熱還流後、放冷、反応液をヘキササン100 mlで希釈、濾別し、メタノールにて抽出、逆相カラムクロマトグラフィー(オクタデシル化学修飾シリカゲル/エタノール)にて分離、精製し、メタノールにて再結晶し化合物(h) 11.7 gを得た。

## 【0105】合成例9：化合物(i)の合成

2,3-ジシアノ-4-ジメチルアミノピリジン15.5 gおよび1,2-ジシアノ-3,4,5,6-テトラフルオロベンゼン12.61 g、酢酸ナトリウム12 gをn-アミルアルコール200 mlに溶解し窒素雰囲気下、12時間加熱還流後、放冷、反応液を水400 mlで希釈、濾別し化合物(i) 2.31 gを得た。

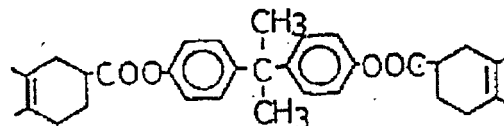
【0106】クロロメチルスチレンとメタクリル酸メチルをモル比1:1の割合で有する共重合体と、アクリル酸カリウム塩とを、ジメチルホルムアミド40 ml中で、テトラブチルアンモニウムクロライドと炭酸カリウムとを相間移動触媒として酸素ガスバブリング下、40℃で12時間反応させ、アクリロイル基を側鎖に有するポリマーを得た。得られたポリマーをジオキササン中に溶解して、5重量%濃度の溶液に調製し、以後感度特性評価用の樹脂として用いた。

## 【0107】実施例1~9

本実施例は下記の、ジメチルシクロヘキサンのビスフェノール誘導体(XIV)を光酸化性化合物として使用する場合の例である。

## 【0108】ビスフェノール誘導体(XIV)

【化28】



【0109】上記ポリマーのジオキササン溶液2 gにベンタエリスリトールトリアクリレートポリマーに対して50重量部、第1表に示したポルフィラジン系化合物を10重量部、ジメチルシクロヘキサン誘導体(XIV)を10重量部、オキシバナジウムアセチルアセトナートを0.1重量部をそれぞれ添加して調製した感光液をスピンコーターを用いて約2 μmの厚みにガラス板上に塗布

した感光板に、ビーム径2mmのHe-Neレーザー(633nm光)を照射時間を変えて露光し1mmHg以上の真空下で60℃、3分の加熱処理を行なった後、トルエンにて現像を行いレーザービーム径と同等の大きさの硬化スポット径を与える露光量を感度として第1表に示した。尚、表中のポルフィラジン系化合物は前に示した化合物(a)～化合物(i)と同一物質である。

【0110】実施例10～12

\*

第1表

実施例	ポルフィラジン系化合物	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
1	化合物(a)	0.52
2	化合物(b)	0.07
3	化合物(c)	0.15
4	化合物(d)	1.73
5	化合物(e)	0.98
6	化合物(f)	0.23
7	化合物(g)	5.10
8	化合物(h)	6.20
9	化合物(i)	1.60

【0112】

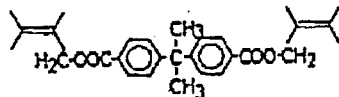
【表2】

第2表

実施例	光酸化性化合物	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
10	(XV)	0.63
11	(XVI)	0.32
12	(XVII)	1.50

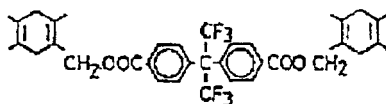
【0113】式(XV)

【化29】



【0114】式(XVI)

【化30】



【0115】式(XVII)

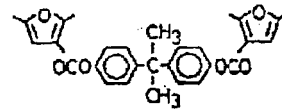
【化31】

\*前記実施例1～9における組成で、色素として 実施例1に示したポルフィラジン系化合物(a)を、光酸化性化合物として(XIV)の代わりに以下に示す(XV)～(XVII)のオレフィン誘導体を用いた時の感度特性を、第2表に示した。

【0111】

【表1】

20



【0116】

【発明の効果】本発明における光開始剤組成物は、カーボンアーク、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンガステンランプなどを用いることができるほか、600nmから720nmまでの波長の光に対して高い感度(0.1mJ/cm<sup>2</sup>～数mJ/cm<sup>2</sup>)を示すことから、He-Ne、Kr レーザーなどのガスレーザーや、半導体レーザーを用いることができる。

30

【0118】また、レーザービーム走査による高速スキヤニング露光においても相反則不軌挙動を示さないの、レーザービーム走査による画像形成材料、例えばダイレクト刷版、プリント配線板用フォトレジスト、非銀塩画像形成材料などに応用可能であり、また、微妙な干渉縞形成のため高感度であることが要求されるリソマン型ホログラムや、大面積化が困難であったレインボ型ホログラムにおけるレリーフ型ホログラム記録におけるホログラム記録用材料などとして幅広い分野に応用可能である。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

// G03C 1/675

識別記号 庁内整理番号

A 8910-2H

F I

技術表示箇所